

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84111510.8

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: C 07 C 147/12  
 C 07 C 147/14

22 Anmeldetag: 27.09.84

30 Priorität: 08.10.83 DE 3336751

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
 17.04.85 Patentblatt 85/16

84 Benannte Vertragsstaaten:  
 CH DE FR GB LI

71 Anmelder: BAYER AG  
 Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
 D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

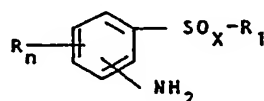
72 Erfinder: Michna, Martin, Dr.  
 Silesiusstrasse 74  
 D-5000 Köln(DE)

72 Erfinder: Henk, Hermann, Dr.  
 Roggendorferstrasse 55  
 D-5000 Köln 80(DE)

72 Erfinder: Herd, Karl Josef, Dr.  
 Buchholzstrasse 32  
 D-5000 Köln 80(DE)

64 Verfahren zur Herstellung von Aminobenzol-alkylsulfonen bzw. -sulfoxiden (1111111).

67 Aminobenzol-alkylsulfone bzw. Aminobenzol-alkylsulfoxide der Formel



mit den in der Beschreibung genannten Substituentenbe-  
 deutungen erhält man in guten Ausbeuten durch Oxidation  
 der entsprechenden Thioether in wäßrigem Medium bei  
 pH-Werten von etwa 3 bis 14.

EP 0 137 417 A1

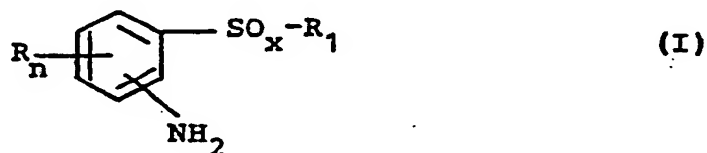
- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
My/by-c

Verfahren zur Herstellung von Aminobenzol-alkylsulfonen  
bzw. -sulfoxiden

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren  
zur Herstellung von Sulfonen bzw. Sulfoxiden der Formel



worin

5     R = H oder Substituent

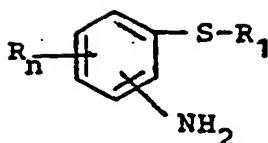
R<sub>1</sub> = gegebenenfalls substituiertes Alkyl

n = 1 bis 4

x = 1 oder 2

durch Oxidation von Sulfiden der Formel

Le A 22 634 - Ausland



(II)

dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation in wäßrigem Medium bei pH-Werten von 3-14 durchführt.

5 Vorzugsweise wird bei pH-Werten von 5 bis 14, insbesondere bei pH-Werten von 7 bis 14 oxidiert.

Die Oxidation kann in Lösung, Dispersion oder Emulsion erfolgen. Neben Wasser können auch unter den Reaktionsbedingungen stabile organische wassermischbare Lösungsmittel verwendet werden. Vorzugsweise beträgt der Wassergehalt des Reaktionsgemisches dabei mindestens 50 %. Im allgemeinen wird bei Temperaturen von etwa 0 bis 120°C, vorzugsweise 0 bis 60°C gearbeitet.

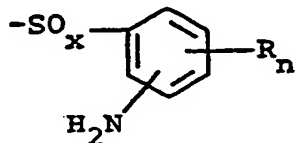
Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise: Sauerstoff, Halogene wie Chlor oder Brom, Permanganate, Chromate, Nitrate, Eisen-III-salze und insbesondere Peroxide wie Wasserstoffperoxid sowie Perverbindungen wie Perborate, Persulfate, Percarbonate und Persulfonsäuren. Gegebenenfalls können geeignete Katalysatoren zugesetzt werden, beispielsweise Wolframate, Vanadate, Molybdate und Eisen-III-salze.

Die Oxidationsmittel werden im allgemeinen in Mengen von etwa 1 bis 8 Mol pro Mol II eingesetzt.

Le A 22 634

Die Substituenten R können gleich oder verschieden sein. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Alkyl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Aryl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Nitro, Sulfo, CN, Halogen, insbesondere Cl, OH, SH, NH<sub>2</sub>, Alkoxy, insbesondere gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Arylazo insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenylazo, gegebenenfalls weiter substituiertes Benztriazolyl-2 oder Naphthtriazolyl-2.

Geeignete Reste R<sub>1</sub> sind insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylreste, die substituiert sein können. Geeignete Substituenten sind beispielsweise: Halogen, insbesondere Chlor, Aryl, insbesondere gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Nitro, Sulfo, CN, OH, SH, NH<sub>2</sub>, Aminocarbonyl, gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder der Rest



Die Verbindungen I sind bekannt. Sie werden beispielsweise als Diazokomponenten für die Herstellung von Azofarbstoffen eingesetzt und wurden bislang beispielsweise durch Oxidation der Verbindungen II in wasserfreien Säuren wie Eisessig hergestellt (J. Org. Chem. 1982, 47, Seite 3773 bis 3774; Farm. Ed. Sci. 35(4), 1980, S. 279 bis 297) . Völlig überraschend wurde nun gefunden, daß die Oxidation auch in wäßrigem Medium

Le A 22 634

- 4 -

durchgeführt werden kann, ohne daß die freie Aminogruppe angegriffen wird.

Le A 22 634

## Beispiele

### Beispiel 1

#### (2-Hydroxyethyl)-(2-aminophenyl)-sulfon

- 5 Mol (2-Hydroxyethyl)-(2-aminophenyl)-sulfid werden in  
5 4 l Wasser emulgiert und mit 8 g Natriumwolframat ver-  
setzt. Der pH-Wert wird auf 7 eingestellt. Danach werden  
860 ml 35 %iges Wasserstoffperoxid im Verlauf von 2 Stun-  
den zugetropft. Die Reaktion ist stark exotherm. Die  
Temperatur wird durch Kühlung bei etwa 50°C gehalten.  
10 Man rührt nach bis kein  $H_2O_2$  mehr nachweisbar ist und  
läßt abkühlen. Das ölige Reaktionsprodukt wird abge-  
trennt. Ausbeute: 85 % der Theorie.

### Beispiel 2

#### (2-Hydroxyethyl)-(2-aminophenyl)-sulfoxid

- 15 Der Ansatz wird wie im Beispiel 1 durchgeführt. Es wird  
jedoch nur die halbe Menge Wasserstoffperoxid in 2 Stun-  
den zugetropft. Die Temperatur wird bei 30 bis 40°C ge-  
halten. Ausbeute: 90 % der Theorie.

### Beispiel 3

- 20 (2-Sulfoethyl)-(2-aminophenyl)-sulfon

0,66 Mol (2-Sulfoethyl)-(2-aminophenyl)-sulfid werden mit

Le A 22 634

- 5 600 ml Wasser verrührt. Man stellt den pH-Wert auf 9 und gibt 2,3 g Natriumwolframat zu. Nun tropft man langsam 115 ml (1,32 Mol) 35 %iges Wasserstoffperoxid zu, wobei die Temperatur bis auf 50°C steigt. Man läßt nachrühren, bis kein  $H_2O_2$  mehr nachweisbar ist und kühlt auf Raumtemperatur ab. Das Reaktionsprodukt wird durch Zusatz von 12,5 % NaCl und 12,5 % KCl ausgesalzen, abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 87 % der Theorie.

Beispiel 4

- 10 (2-Sulfoethyl)-(2-aminophenyl)-sulfoxid

Der Ansatz wird wie in Beispiel 3 durchgeführt. Es wird jedoch die halbe Menge Wasserstoffperoxid in 2 Stunden zugetropft. Die Temperatur wird zwischen 30°C und 40°C gehalten. Ausbeute: 80 % der Theorie.

- 15 Beispiel 5

(4-Nitrobenzyl)-(2-aminophenyl)-sulfon

- 20 0,5 Mol (4-Nitrobenzyl)-(2-aminophenyl)-sulfid werden unter Zusatz eines üblichen oberflächenaktiven Mittels in 1500 ml Wasser gut verrührt. Man stellt den pH-Wert auf 4 bis 4,5 ein, gibt 2 g Natriumwolframat zu und erhitzt zum Sieden. In die siedende Mischung tropft man in ca. 2 Stunden 110 ml 35 %iges Wasserstoffperoxid. Anschließend wird noch 2 Stunden am Rückfluß gekocht.

Le A 22 634

Danach läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt kristallisiert durch und kann abgesaugt werden. Ausbeute: 62 % der Theorie.

#### Beispiel 6

##### 5      3-(2-Aminophenyl)-sulfonylpropionsäureamid

0,1 Mol 3-(2-Aminophenyl)thiopropionsäureamid werden in Wasser suspendiert, der pH-Wert auf 10 gestellt und auf 60°C aufgeheizt. Man gibt 2 g Natriumwolframat zu und tropft anschließend im Verlauf von ca. 2 Stunden 19 ml  
10 Wasserstoffperoxidlösung (35 %ig) zu. Die Reaktion ist stark exotherm. Man rührt bei 60°C bis kein  $H_2O_2$  mehr nachweisbar ist, kühlt ab und extrahiert die Reaktionsmischung mit Methylenchlorid. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum  
15 entfernt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert zu einer hellgelben Masse. Ausbeute: 61 % der Theorie.

#### Beispiel 7

##### (2-Aminoethyl)-(2-aminophenyl)-sulfon

1 Mol (2-Aminoethyl)-(2-aminophenyl)-sulfid werden unter  
20 Zusatz eines üblichen Emulgators in 800 ml Wasser emulgiert. Man stellt mit Eisessig pH 5 ein, kühlt auf 0°C, setzt 5 g Natriumwolframat zu und tropft zu dieser Mischung langsam bei 0°C 205 ml Wasserstoffperoxid-

Le A 22 634



lösung (35 %ig). Man rührt nach bis kein  $H_2O_2$  mehr nachweisbar ist, trennt das ölige Reaktionsprodukt ab und destilliert im Hochvakuum. Ausbeute (roh) 65 % der Theorie.

Beispiel 8

5      (2-Hydroxyethyl)-(4-aminophenyl)-sulfon

1 Mol (2-Hydroxyethyl)-(4-aminophenyl)-sulfid werden in 800 ml Wasser verrührt und mit 1,5 g Natriumwolframat versetzt. Man stellt den pH-Wert auf 8 und tropft in 2 Stunden 190 ml Wasserstoffperoxidlösung (35 %ig) zu.  
10      Das ölige Reaktionsprodukt wird von der wäßrigen Phase abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 92 % der Theorie.

Beispiel 9

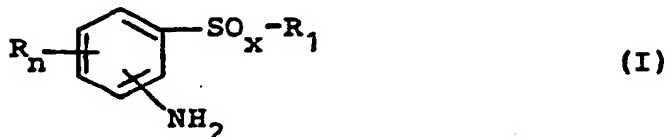
Methyl-(2-aminophenyl)-sulfoxid

15      1 Mol Methyl-(2-aminophenyl)-sulfid werden in 800 ml Wasser emulgiert. Man stellt den pH-Wert auf 8, setzt 2 g Natriumwolframat zu und tropft in ca. 2 Stunden 1 bis 1,2 Mol 35 %iges Wasserstoffperoxid zu. Die Temperatur wird durch Kühlung bei 30°C gehalten. Man rührt  
20      nach, bis kein Wasserstoffperoxid mehr nachweisbar ist. Das ölige Reaktionsprodukt wird wie üblich abgetrennt und getrocknet. Ausbeute: 85 % der Theorie.

Le A 22 634

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Sulfonen bzw. Sulf-  
oxiden der Formel



5            worin

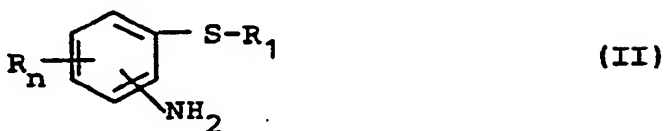
R    = H oder Substituent

R<sub>1</sub>   = gegebenenfalls substituiertes Alkyl

n    = 1 bis 4

x    = 1 oder 2

10           durch Oxidation von Sulfiden der Formel



dadurch gekennzeichnet, daß man die Oxidation in  
wäßrigem Medium bei pH-Werten von 3 bis 14 durch-  
führt.

Le A 22 634

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß man bei pH-Werten von 5 bis 14 oxidiert.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß man mit dem System Wasser-  
stoffperoxid - Wolfram oxidiert.

Le A 22 634



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0137417

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84111510.8
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 47, 1982 CLIFFORD G. VENIER et al. "Peroxytrifluoroacetic Acid. A Convenient Reagent for the Preparation of Sulfoxides and Sulfons" * Seiten 3773, 3774 *	1	C 07 C 147/12 C 07 C 147/14
A	EP - A1 - 0 007 880 (CHOAY S.A.) * Patentansprüche 1,10 *	1	
A	EP - A1 - 0 035 956 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * Zusammenfassung *	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 51, Nr. 2, 25. Jänner 1957, Columbus, Ohio, USA O. ACHMATOWICZ et al. "Sulfonic acids. I. Addition of sulfonic acid salts to $\alpha, \beta$ -unsaturated compounds. Synthesis of sulfones" Spalte 1064b & Roczniki Chem. 30, 243-51 (1956)	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 C 147/00 C 07 C 149/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 21-12-1984	Prüfer REIF
<div>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</div> <div>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</div> <div>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</div>			

EP Form 1503 03/82